

PROCESS OF IDENTIFICATION OF AUTHENTICITY OF ALCOHOL-CARRYING LIQUIDS

Publication number: RU2150699
Publication date: 2000-06-10
Inventor: NEKRASOV V V; SURIN N M; GASANOV D R
Applicant: ITUT IM L JA KARPOVA, NI FIZ KHM I
Classification:
- International: G01N33/14; G01N33/02; (IPC1-7): G01N33/14
- European:
Application number: RU19990114178 19990708
Priority number(s): RU19990114178 19990708

[Report a data error here](#)**Abstract of RU2150699**

instrumentation. SUBSTANCE: process is based on usage of characteristic physical-chemical peculiarity of collection of microimpurities determining composition of product-capability to absorb and re-emit optical radiation (luminescence). Arrays of spectral-luminescent characteristics of identified and reference articles presented in the form of multidimensional luminescent profiles are compared in correspondence with invention. Process of identification of authenticity of alcohol-carrying liquids by comparison of their multidimensional luminescent profiles makes it feasible to trace smallest changes in their composition and displays high specific characteristics. EFFECT: determination of high specific characteristics. 1 cl, 6 dwg

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) RU (11) 2150699 (13) C1

(51) 7 G 01 N 33/14

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
к патенту Российской Федерации

1

- (21) 99114178/13 (22) 08.07.1999
(24) 08.07.1999
(46) 10.06.2000 Бюл. № 16
(72) Некрасов В.В., Сурин Н.М., Гасанов Д.Р.
(71) (73) Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова (56) Савчук С.А. и др. Тезисы докладов Первой научно-практической конференции "Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции". - Пущино, 1-4 марта 1999 г., с. 70.
(98) 103064, Москва, ул. Воронцово поле 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, патентный отдел
(54) СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДЛИННОСТИ СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

2

(57) Способ основан на характерной физико-химической особенности совокупности микропримесей, определяющих состав продукта - способности поглощать и переизлучать оптическое излучение (люминесцировать). Согласно изобретению сопоставляются массивы спектрально-люминесцентных характеристик идентифицируемого и эталонного изделий, представленные в виде многомерных спектрально-люминесцентных профилей (МСЛ-профилей). Способ идентификации подлинности путем сопоставления МСЛ-профилей спиртосодержащих жидкостей позволяет отслеживать малейшие изменения в их составе и обладает высокой специфичностью. 1 з.п. ф-лы, 2 ил.

RU

2150699

C1

RU 2150699 C1

Изобретение относится к способам идентификации и определения подлинности объектов путем прямого сопоставления характеристик идентифицируемого и эталонного изделий, а именно к идентификации подлинности пищевых спиртов, водок, коньяков, вин и других спиртосодержащих жидкостей путем прямого сопоставления полных отображений спектрально - люминесцентных свойств образцов.

Производство спиртов осуществляют по различным технологиям из разного исходного сырья [Боуден Б.С. Спирты. Химическая энциклопедия, т. 4, М., 1995, с. 404-406]. В частности этиловый спирт производят как методом ферментативного брожения растительного и некоторых других видов сырья, так и из нефтегазового сырья методом прямого синтеза. Тип сырья, использованного в производстве, и технология его переработки определяют области применения спирта. Состав спирта-сырца крайне неоднороден. При этом его качественно-количественный состав зависит как от типа исходного сырья, так и технологических стадий его переработки [Смирнов С.К. Этиловый спирт. Химическая энциклопедия, т. 5, М., 1998, с. 501-503]. Известно, что даже в ректифицированных спиртах имеется еще очень много микропримесей. К настоящему времени в спиртовых дистиллятах идентифицировано более 240 различных химических соединений [Карагодин Г.М. Книга о водке и виноделии. Челябинск, "Урал LTD", 1998, 468 с.]. Что касается спиртосодержащих изделий (водок, коньяков, вин, парфюмерных изделий и др.), то в их состав, кроме примесей спиртовой основы, дополнительно входят различные технологические добавки. Состав и количественное содержание примесей в конечном продукте целиком и полностью определяется составом исходного сырья и технологией производства. Поэтому в основе практически всех способов идентификации спиртосодержащих жидкостей лежат методы определения и обнаружения следовых количеств органических веществ.

Для определения и обнаружения следовых количеств органических веществ наиболее широко применяется: газожидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией [ten Noever de Brauw M.C., J.Chromatogr., v. 165, 207, (1979); Greenway A.M., Simpson C.F., J.Phys., v. 13, 1131 (1980)]. Наблюдается тенденция к более широкому применения (главным образом в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией) флуориметрических мето-

дов (ультрафиолетовая спектрофотометрия, флуориметрия и измерение фосфоресценции) [Wehry E.L., Mamantov G., Anal. Chem., v. 51, 643A, (1979); Wehry E.L., Modern Fluorescence Spectroscopy, 4 Vols. Plenum Press, New York (1976, 1981)].

В самое последнее время газожидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией стала все чаще применяться для идентификации подлинности спиртосодержащей продукции по содержанию в ней следовых количеств органических веществ. В работе [Савчук С.А., Бродский Е.Г., Формановский А.А. и др. Идентификация подлинности спиртных напитков хроматографическими методами. Тезисы докладов Первой научно-практической конференции "Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции", Пущино, 1-4 марта 1999 г., с. 70] показаны возможности применения методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии для идентификации подлинности путем прямого сопоставления характеристик идентифицируемого и эталонного изделий, следующих видов продукции и объектов: спиртов, водок, коньяков, вин и других спиртосодержащих жидкостей; парфюмерно-косметической продукции; фармацевтической продукции; ароматизаторов экстрактов концентратов и др.

В настоящее время не представляется возможным (аже в случае одновременного применения двух специфических способов идентификации, например сочетание газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии) получить полную картину, отражающую природу всех микропримесей, присутствующих в спиртовых дистиллятах. Попытки идентифицировать и определить количественное содержание индивидуальных примесей, входящих в состав спиртосодержащих жидкостей, методами газожидкостной хроматографии - масс-спектрометрии или "мокрой" химии приводят:

- к ограничению круга объектов, используемых для идентификации;
- практически не позволяют (при анализе лишь токсичных примесей) определить тип исходного сырья и особенности технологии производства;
- приводят к большим затратам времени, поскольку часто требуют предварительной химической обработки или обогащения пробы.

Микропримеси, входящие в состав спиртосодержащих жидкостей и определяющие их

качественные характеристики, обладают характерной особенностью - способностью поглощать и переизлучать оптическое излучение (люминесцировать). Для идентификации подлинности спиртосодержащих жидкостей нет необходимости качественного и количественного определения каждого индивидуального примесного компонента. Можно с успехом применить способ, аналогичный способу диагностирования заболеваний методом профильной газожидкостной хроматографии - масс-спектрометрии. Суть этого способа состоит в определении полного профиля концентраций какой-либо одной группы веществ в составе жидкости организма человека, а затем сравнении профилей "нормальной" и "патологической" проб. Реализация способа связана с определенными экспериментальными трудностями и требует применения методов с высокой разрешающей способностью, например капиллярной газожидкостной хроматографии. Обработка огромного количества получаемой информации может осуществляться только с помощью вычислительной техники и специальных методов сравнения профилей [Schots A.C., Mikkers F.E.P., Cramers C.A.M.G., J.Chromatog., v. 164, 1, (1979)]. Однако усилия, затраченные на преодоление трудностей, окупаются высокой степенью достоверности способа диагностики заболеваний.

Аналогично вышеописанному способу диагностики заболеваний в основу предлагающегося способа идентификации подлинности спиртосодержащих жидкостей положен следующий алгоритм:
измеряют полный спектр поглощения (пропускания) жидкости в оптическом диапазоне (ближний ультрафиолетовый и видимый свет: 200 - 750 нм);
измеряют полные спектры люминесценции спиртосодержащей жидкости, представляющие собой совокупность зависимостей интенсивности люминесценции как от длины волн возбуждения, так и от длины волны испускания (3-мерный спектр или матрица возбуждение - испускание);
составляют многомерный спектрально-люминесцентный профиль (МСЛ-профиль) или матрицу поглощение - возбуждение - испускание (ПВИ-матрица) спиртосодержащей жидкости;
составляют МСЛ-профили (ПВИ-матрицы) эталонной и идентифицируемой спиртосодержащих жидкостей.

Для составления МСЛ-профиля используют полные спектры пропускания и люминесценции. Поэтому топология профиля определяется следовыми количествами и

спектрально-люминесцентными свойствами практически всех входящих в состав спиртосодержащих жидкостей органических примесей, способных поглощать и испускать оптическое излучение (аминокислоты и другие белковые системы, ароматические углеводороды, альдегиды, сивушные масла, входящие в состав ароматизаторов и красителей хромфора). Каждая спиртосодержащая жидкость изготавливается из определенного сырья, по конкретной технологии с присущими данному производству технологическими допусками, поэтому каждая такая жидкость характеризуется специфическим, только ей присущим набором органических микропримесей. Поскольку спектрально-люминесцентные методы обладают исключительно высокой чувствительностью к присутствию даже крайне малых (10^{-5} - 10^{-9} г/л) количеств люминесцирующих веществ, постольку способ идентификации подлинности путем сопоставления МСЛ-профилей спиртосодержащих жидкостей позволяет отслеживать малейшие изменения в их составе и обладает высокой специфичностью. Реализация способа требует применения чувствительной спектрофотометрической аппаратуры высокого разрешения и специальных методов обработки полных спектров люминесценции и пропускания с использованием вычислительной техники. Дополнительным преимуществом сопоставления МСЛ-профилей по сравнению с концентрационным газохроматографическим профилем является повышение специфичности идентификации за счет одновременного использования нескольких методов оценки характера взаимодействия анализируемых жидкостей с оптическим излучением - спектром пропускания, возбуждения и люминесценции [K.Beyerlmann, Organische Spurenanalyse. Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1982]. Количественный (концентрационный) вклад микропримесей в каждой из групп этих спектров проявляется по разному.

Задача изобретения - создание эффективного безреагентного способа для объективной, автоматизированной, экспрессной идентификации подлинности спиртосодержащих изделий (спиртов, водок, коньяков, вин, парфюмерных изделий и др.).

Технический результат, который может быть получен при осуществлении изобретения, состоит в обеспечении возможности создания непрерывно обновляемой компьютерной базы данных, содержащей информацию о МСЛ-профилях (ПВИ-матрицах) спиртосодержащих изделий, выпускаемых промышленностью.

Для решения поставленной задачи с достижением указанного технического результата согласно изобретению сопоставляются полные наборы спектрально-люминесцентных характеристик идентифицируемой и эталонной жидкостей, а признаком соответствия идентифицируемой и эталонной спиртосодержащей жидкости служит соблюдение условия:

$$A - B = C,$$

$$\text{где } A = \begin{vmatrix} \tau_1 & I_{1,1} & \cdots & I_{1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tau_m & I_{m,1} & \cdots & I_{m,n} \end{vmatrix},$$

$$B = \begin{vmatrix} \tau_1^* & I_{1,1}^* & \cdots & I_{1,n}^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tau_m^* & I_{m,1}^* & \cdots & I_{m,n}^* \end{vmatrix}$$

$$C = \begin{vmatrix} 0\pm\Delta_1 & 0\pm\delta_{1,1} & \cdots & 0\pm\delta_{1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0\pm\Delta_n & 0\pm\delta_{n,1} & \cdots & 0\pm\delta_{n,n} \end{vmatrix}$$

матрицы из n строк и $n+1$ столбцов, элементами которых являются:

τ_i , $I_{i,j}^*$ - значения спектрального коэффициента пропускания света на длине волны падающего излучения λ_i для идентифицируемой τ_i и эталонной $I_{i,j}^*$ жидкостей, причем длину волны падающего излучения λ_i сканируют от 200 нм до 750 нм;

$I_{i,j}$, $I_{i,j}$ - приведенные к единице значения интенсивности в спектре люминесценции идентифицируемой $I_{i,j}$ и эталонной $I_{i,j}$ жидкостей на длине волны λ_j при возбуждении светом с длиной волны λ_i , причем длину волны возбуждающего света λ_i смещают от 200 нм до 750 нм, а длину волн регистрации λ_j сканируют от $\lambda_j = \lambda_i$ до 750 нм;

Δ_i , $\delta_{i,j}$ - величины допустимых отклонений значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции идентифицируемого изделия от соответствующих значений этих величин для эталонного изделия.

Иллюстрация вышеописанного способа представлена на фиг. 1-2, где матрицы А, В и С представлены в графическом виде. По горизонтальным осям откладываются длины волн возбуждения (падающего излучения) и испускания люминесценции, а по вертикальной оси - величину коэффициента пропускания и интенсивность люминесценции.

Матрицей В на фиг. 1 является ПВИ-профиль эталонного образца водки марки "N" фирмы "X", а матрицей А -

ПВИ-профиль идентифицируемого образца водки той же марки, того же производителя. Разностная матрица $C=A-B=0$ указывает на полную идентичность сопоставляемых образцов.

На фиг. 2 представлен результат сопоставления образцов водки марки "N" разных производителей. Здесь матрицей А является ПВИ-профиль эталонного образца водки марки "N" фирмы "X", а матрицей В - ПВИ-профиль водки марки "N" фирмы "Y". Видно, что в этом случае разностная матрица $C=A-B \neq 0$, что указывает на несоответствие идентифицируемого образца эталонному.

Специфичность предлагаемого способа может быть повышена, если сопоставлять полные наборы спектрально-люминесцентных характеристик эталонной и идентифицируемой спиртосодержащих жидкостей, полученные при температуре 77К или 4,2К. При этом полосы в спектрах поглощения и люминесценции примесей, входящих в состав спиртосодержащих жидкостей, сужаются в 1,5-2 раза, и ПВИ-профиль становится более структурным, что позволяет повысить специфичность и достоверность идентификации.

Для измерения спектральной зависимости коэффициента пропускания и спектров люминесценции органических соединений, входящих в состав идентифицируемого и эталонного изделий, применяют стандартные методики [C.N.Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, (1983); Principles of Fluorescence Spectroscopy, Joseph R. Lakowicz, Plenum Press, New York, (1983)].

Предложенный в изобретении алгоритм обеспечивает простоту, полноту и надежность сопоставления больших массивов спектрально-люминесцентных характеристик идентифицируемого и эталонного спиртосодержащих изделий.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

В качестве эталонного образца выбирают пищевой спирт, изготовленный из зернового сырья (объект N 1). В качестве идентифицируемых образцов выбирают: спирт, изготовленный из того же сырья, что и объект N 1, но на другой (идентичной) аппаратуре (объект N 2); технический (тидролизный) спирт (объект N 3).

Интенсивность в спектрах люминесценции и величину спектрального коэффициента пропускания регистрируют в интервале длин волн 200 - 750 нм с шагом 10 нм и спектральным разрешением 2 нм. Величину

допустимых отклонений от эталонных значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции устанавливают равной 0,05. Компьютерный анализ полных спектров пропускания и люминесценции (ПВИ-матрицы или МСЛ-профилей) на соблюдение условия $A - B = C$ показывает, что для объектов N 1 и N 2 все элементы матрицы С лежат в пределах $0 + 0,05$, а для объектов N 1 и N 3 это условие не выполняется.

Пример 2.

В качестве эталонного образца выбирают образец водки, изготовленный фирмой "Х" (объект N 1а). В качестве идентифицируемых образцов выбирают:
образец водки, изготовленный фирмой "Х" в том же технологическом цикле, что и эталон (объект N 2а);
образец водки того же наименования, что и эталон, но изготавленный на заводе фирмы "Y" - (объект N 3а).

Интенсивность в спектрах люминесценции и величину спектрального коэффициента пропускания регистрируют в интервале длин волн 200 - 750 нм с шагом 10 нм и спектральным разрешением 2 нм. Величину допустимых отклонений от эталонных значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции устанавливают равной 0,05. Компьютерный анализ спектральных данных на соблюдение условия $A - B = C$ показывает, что для объектов N 1а и N 2а все элементы матрицы С лежат в пределах $0 + 0,05$, а для объектов N 1а и N 3а это условие не выполняется.

Пример 3.

В качестве эталонного образца выбирают образец белого виноградного вина, произведенный в Краснодарском крае фирмой "Х" (объект N 1б). В качестве идентифицируемого образца выбирают образец виноградного вина того же сорта, но изготовленный в Молдавии фирмой "Y" (объект N 2б). Интенсивность в спектрах люминесценции и величину спектрального коэффициента про-

пускания регистрируют в интервале длин волн 200 - 750 нм с шагом 10 нм и спектральным разрешением 2 нм. Величину допустимых отклонений от эталонных значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции устанавливают равной 0,05. Компьютерный анализ спектральных данных на соблюдение условия $A - B = C$ показывает, что для объектов N 1б и N 2б это условие не выполняется.

Пример 4.

В качестве эталонного образца выбирают пищевой спирт, изготовленный из зернового сырья (объект N 1). В качестве идентифицируемых образцов выбирают:
спирт, изготовленный из того же сырья, что и объект N 1, но на другой (идентичной) аппаратуре (объект N 2);
технический (гидролизный) спирт (объект N 3).

Для проведения измерений образцы помещаются в азотный оптический криостат, где спирты замораживаются до температуры 77°К. Интенсивность в спектрах люминесценции и величину спектрального коэффициента пропускания регистрируют в интервале длин волн 200-750 нм с шагом 5 нм и спектральным разрешением 0,2 нм. Величину допустимых отклонений от эталонных значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции устанавливают равной 0,025. Компьютерный анализ полных спектров пропускания и люминесценции (ПВИ-матриц или МСЛ-профилей) на соблюдение условия $A - B = C$ показывает, что для объектов N 1 и N 2 все элементы матрицы С лежат в пределах $0 + 0,025$, а для объектов N 1 и N 3 это условие не выполняется.

Результаты, полученные для других спиртосодержащих жидкостей, например коньяков, спиртовой раствор салициловой кислоты, настойка календулы и др., аналогичны приведенным в примерах 1 - 4.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ идентификации подлинности спиртосодержащих жидкостей, например спиртов, водок, коньяков и вин, путем прямого сопоставления характеристик идентифицируемого изделия с характеристиками эталонного изделия, отличающейся тем, что сопоставляются полные наборы спектрально-люминесцентных характеристик идентифицируемой и эталонной жидкостей, а признаком соответствия идентифицируемой

и эталонной спиртосодержащей жидкости служит соблюдение условия

$$A - B = C,$$

$$\text{где } A = \begin{vmatrix} \tau_1 & I_{1,1} & \cdots & I_{1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tau_m & I_{m,1} & \cdots & I_{m,n} \end{vmatrix},$$

$$B = \begin{vmatrix} \tau_1^* & 1_{1,1}^* & \dots & 1_{1,n}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tau_n^* & 1_{n,1}^* & \dots & 1_{n,n}^* \end{vmatrix}$$

$$C = \begin{vmatrix} 0 \pm \Delta_1 & 0 \pm \delta_{1,1} & \dots & 0 \pm \delta_{1,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 \pm \Delta_n & 0 \pm \delta_{n,1} & \dots & 0 \pm \delta_{n,n} \end{vmatrix}$$

матрицы из n строк и $n + 1$ столбцов, элементами которых являются:

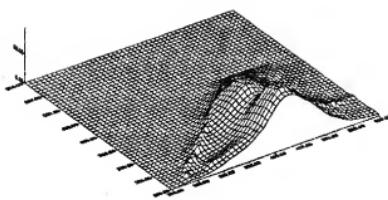
τ_i , τ_i^* - значения спектрального коэффициента пропускания света на длине волны падающего излучения λ_i для идентифицируемой τ_i и эталонной τ_i^* жидкостей, причем длину волны падающего излучения λ_i сканируют от 200 до 750 нм;

I_{ij} , I_{ij}^* - приведенные к единице значения интенсивности в спектре люминесценции идентифицируемой I_{ij} и эталонной I_{ij}^* жидкостей на длине волны λ_i при возбуждении светом с длиной волны λ_i , причем длину волн возбуждающего света λ_i смещают от 200 до 750 нм, а длину волны регистрации λ_i сканируют от $\lambda_i = \lambda_i$ до 750 нм;

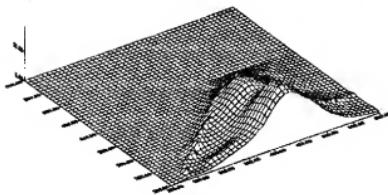
Δ_i , $\delta_{i,j}$ - величины допустимых отклонений значений спектрального коэффициента пропускания и интенсивности люминесценции идентифицируемого изделия от соответствующих значений этих величин для эталонного изделия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что эталонный и идентифицируемый растворы замораживают до температур 4,2К или 77К.

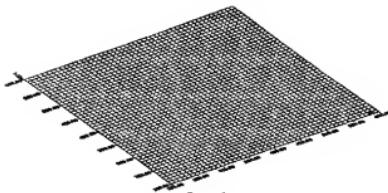
A



B

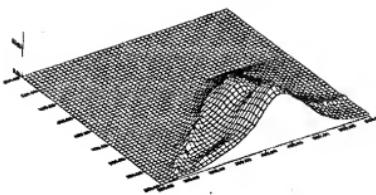


C

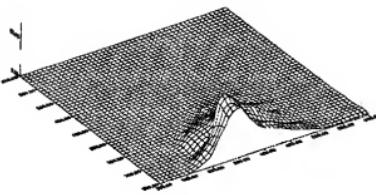


Фиг.1

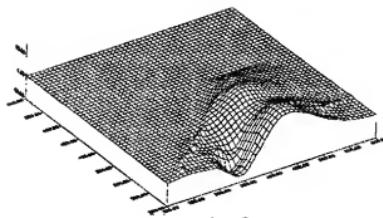
A



B



C



Фиг.2

Заказ *164* Подписьное
ФИПС, Рег. № 040921
121858, Москва, Бережковская наб., д.30, корп.1,
Научно-исследовательское отделение по
подготовке официальных изданий

Отпечатано на полиграфической базе ФИПС
121873, Москва, Бережковская наб., 24, стр.2
Отделение выпуска официальных изданий